

УДК 550.8.013:553.068.27

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ И РОЛЬ ОКЕАНИЧЕСКИХ СЕРПЕНТИНИТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

В.В. Велинский, Г.А. Третьяков, В.А. Симонов

Институт геологии Объединенного института геологии, геофизики и минералогии СО РАН. г. Новосибирск
Тел.: (383-2)-33-26-86

На базе результатов физико-химического моделирования обсуждается процесс серпентинизации океанических ультрамафитов в системе гипербазит-морская вода для температур от 2 до 400 °С и давлений 0,5...1,0 кбар. Установлено, что массовая серпентинизация осуществляется в пределах 25–100 °С с образованием устойчивого парагенезиса серпентин+магнетит+брусит+эпидот±хлорит±иллит±гипс±кальцит±ангидрит. Содержание минералов определяется температурой и соотношением вода/порода, давление на серпентинизацию существенного влияния не оказывает. Рассчитаны равновесные концентрации рудных компонентов в серпентинизирующих растворах. Показано, что они ничтожно малы и составляют, например, для $T = 400\text{ °C}$ – $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-6}$ моль/кг. На основании этого делается вывод, что они не могут определять сульфидную специализацию гидротермальных систем, приуроченных к океаническим серпентинитам, т.е. ультрамафиты дна океанов являются всего лишь геохимическим барьером, на котором происходит разгрузка глубинных рудонесущих растворов.

Подавляющее большинство полиметаллических колчеданных рудопроявлений, образующихся на дне Мирового океана, тесно связано с процессами современного вулканизма. В то же время, недавно в Срединно-Атлантическом хребте были обнаружены гидротермальные рудопроявления, вмещающими породами которых являются серпентинизированные ультрабазиты [1–6]. Несмотря на значительный поток новых данных, многие вопросы, касающиеся физико-химических особенностей гидротермальных рудообразующих систем, развивающихся в серпентинизированных гипербазитах и их связи с вулканизмом, остаются открытыми.

Задачей настоящей статьи является построение физико-химической модели серпентинизации ультраосновных пород на дне океана при переменных РТ-параметрах и связи этого процесса с образованием сульфидных построек, приуроченных к выходам серпентинитов в срединно-океанических хребтах. Отличительной особенностью данной работы является то, что модельные построения проводились в сравнительном

анализе с данными о физико-химических условиях гидротермальных рудообразующих систем “черных курильщиков”, действующих в настоящее время в Срединно-Атлантическом хребте и полученных как с помощью прямых измерений, так и в результате исследования флюидных включений [7].

Серпентинизация ультраосновных пород, как известно, сводится к гидратации их главных компонентов – оливина и пироксенов. Несмотря на кажущуюся простоту процесса, расшифровка его представляет собой довольно сложную задачу, поскольку в природных условиях он носит многостадийный характер. В результате образующиеся по дунитам и перидотитам серпентиниты слагаются минералами серпентиновой группы нескольких генераций. Среди них наибольшим распространением как в серпентинитах офиолитовых ассоциаций континентов, так и в срединно-океанических хребтах пользуются лизардит, хризотил и антигорит, а сами породы сложены либо лизардит-хризотилowymi, либо хризотил-лизардит-антигоритовыми разностями.

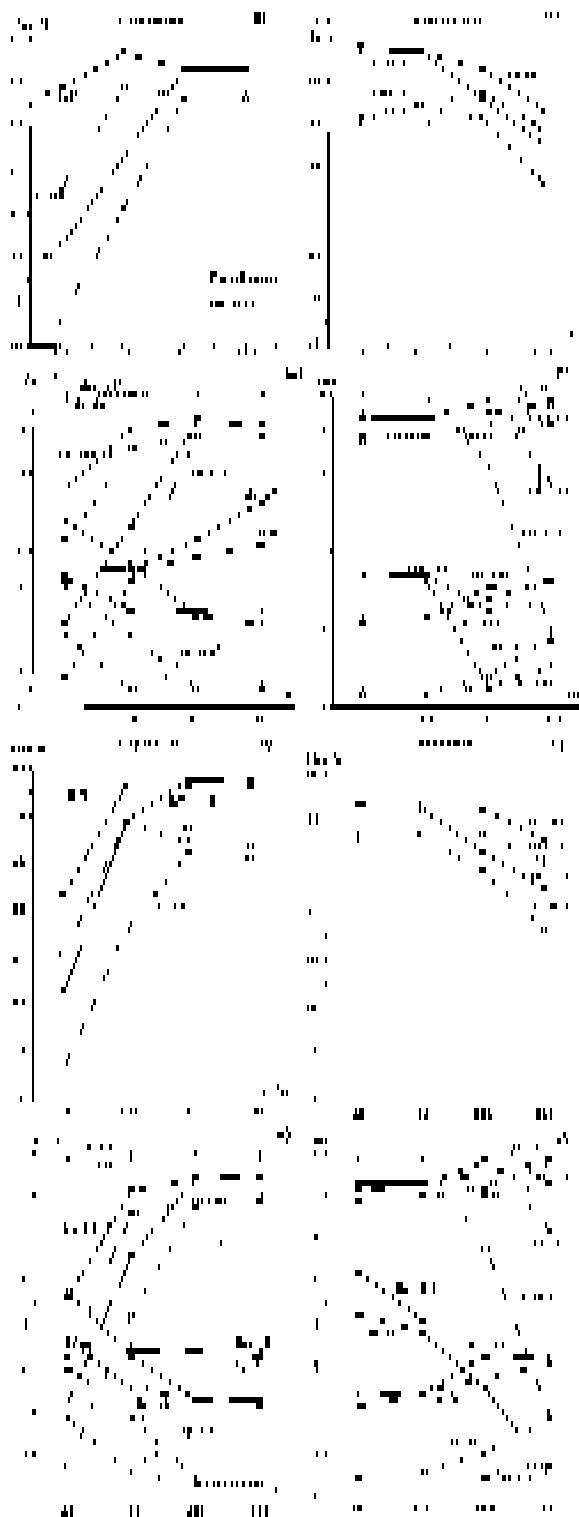


Рис. 1. Распределение минеральных фаз, образующихся при серпентинизации гарцбургита и лерцолита морской водой в зависимости от температуры (T , °C) и величины отношения вода/порода ($V/P = 1:2, 1:1, 1:5, 1:10$). Обозначения минералов: Brg – брусит, Ep – эпидот, Mt – магнетит

При этом антигорит в офиолитах по отношению к другим разновидностям является более поздним и отражает обычно прогрессивный этап метаморфизма пород.

Учитывая большой интерес к этой проблеме в связи с обнаружением в последнее время гидротермальных полей, связанных с выходами серпентинитов в пределах срединно-океанических хребтов, нами было проведено моделирование в системе гипербазит-морская вода для температур от 2 до 400 °C и давлений 500 и 1000 бар. Необходимо подчеркнуть, что эти параметры были взяты согласно реальным данным, полученным для гидротермальных рудообразующих систем полей Логачев и Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет), приуроченных к серпентинитам [7, 8].

В настоящей статье приведены результаты физико-химического моделирования в системе перидотит (гарцбургит, лерцолит) – морская вода, воспроизводящего процесс метаморфизма ультраосновных пород при воздействии на них нагретых гидротермальных растворов в океанических условиях. Состав воды для моделирования взят из [9]. Содержания петрогенных окислов в породах и их геохимическая характеристика заимствованы из работы [10]. Гарцбургиты и лерцолиты в качестве матрицы для образования серпентинитов выбраны, исходя из того, что они являются наиболее вероятными представителями ультрабазитов в пределах океанических структур.

Моделирование проводилось с помощью компьютерной программы “Селектор”, использующей принцип локального равновесия, для условий: $T = 2...500$ °C, $P = 500...1000$ бар, учитывающих область устойчивости серпентиновых минералов, возможные глубины их образования в океанической обстановке и граничные параметры существования воды как жидкой фазы

Базовая мультисистема состояла из 22 независимых компонентов (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Cu, Ni, Zn, Sr, B, Br, Cl, F, S, C, H, O) и включала минералы: серпентины, брусит, хлориты, эпидоты, смектиты, каолинит, тальк, амфиболы, оливин, пироксены, простые и сложные окислы, сульфиды и др., т.е. все те минералы, которые характерны для метаморфизованных ультраосновных пород. Для описания термодинамических равновесий в моделях использовался также водный раствор (127 компонентов) и газовая фаза (61 компонент). Термодинамические константы взяты из справочников [11–14]. На базе этих данных рассматривались модели взаимодействия морской воды с гарцбургитом и лерцолитом для 4-х различных вариантов отношений вода/порода: 1:2 (1 кг H_2O на 2 кг породы), 1:1, 5:1 и 10:1 соответственно, предусматривающих протекание процесса серпентинизации как в условиях дефицита, так и избытка морской воды.

Данные расчетов для выбранных РТ-параметров отражены на рис. 1, 2. Из них видно, что серпентинизация гарцбургита и лерцолита, хотя и происходит в целом по единому плану, тем не менее, несколько различается. Изменение содержания серпентина и вторичных минералов в зависимости от соотношения вода/порода (V/P) показано на рис. 1, а-г, а от температуры – на рис. 1, д-з.

Расчетный материал наглядно отражает основную закономерность, проявляющуюся в том, что серпентинизация ультраосновных пород под воздействием мор-

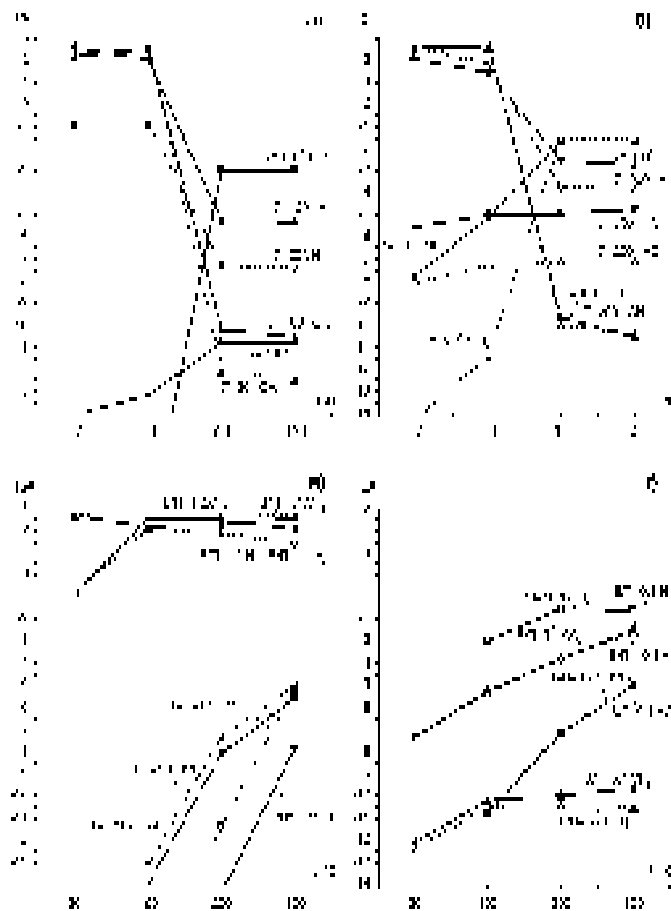


Рис. 2. Изменение парциального давления газов в системе гарцбургит-морская вода в зависимости от температуры и величины В/П (1:2...10:1)

ской воды и образование минеральных парагенезисов регулируется двумя главными факторами: температурой и величиной отношения В/П.

Процесс изменения гарцбургитов начинается уже при 2 °С (температура придонной воды) и вплоть до 25 °С парагенезис минералов остается неизменным. На низкотемпературной стадии образуется до 80 % серпентина, до 7 % хлорита (магнезиально-железистого), до 5 % брусита, 3,6 % – эпидота, 2,2 % – магнетита и 1,5 % – иллита. С увеличением отношения В/П возрастает содержание образующихся серпентина, эпидота и магнетита и уменьшается брусита, хлорита и иллита. При $T = 100$ °С количество серпентина при В/П от 1:2 до 1:1 включительно несколько увеличивается, а затем при В/П = 5:1 и 10:1 – заметно снижается. Соответственно с рН и Eh серпентинизирующего раствора при фиксированной температуре определяется отношением вода/порода. По расчетным данным, при низких температурах (25...100 °С) процесс протекает в щелочной, слабощелочной и нейтральной средах, а при $T = 200$...400 °С – в слабо кислой и кислой обстановке. При этом, в целом, отмечается следующая закономерность: чем больше значение В/П, тем раствор становится более кислым.

Колебания в содержании минералов и изменения окислительно-восстановительных свойств растворов контролируют поведение в системе газов, представленных в основном H_2 , CO_2 , CH_4 и HCl при

температуре до 100 °С включительно, а при более высоких T к ним добавляются в заметных количествах H_2S , HF, SO_2 (рис. 2). При низких В/П (1:2 и 1:1) в составе газов при $T = 100$ °С и выше образуется этан, для которого lgP наиболее высокий при 300 °С и изменяется в пределах от –2,48 до –3,32. Все газовые компоненты в расчетах являются продуктами реакции морской воды с породой и в виде самостоятельной фазы в системе присутствуют только когда В/П = 1:2 и 1:1. В условиях же избыточного количества воды они являются компонентами раствора.

Как видно из рис. 2 изменения парциального давления газов также зависят от температуры и величины В/П. Они заключаются в том, что с увеличением отношения вода/порода в системе для одной и той же температуры, начиная с В/П = 1:1, резко падает содержание водорода и метана и возрастает CO_2 и более плавно HCl и HF. Зависимость парциального давления основных газов в системе от температуры более сложная. Для одинаковых условий по величине В/П от 1:2 до 1:1 включительно влияние температуры на содержания в системе водорода и метана сказывается незначительно, но очень заметно выражено на распределении CO_2 и HCl (рис. 2, в). При больших значениях В/П количество всех газовых компонентов в системе гарцбургит-морская вода с ростом температуры увеличивается (рис. 2, г), что особенно характерно для H_2 и HCl. В целом, реакции

серпентинизации гипербазита протекают в резко восстановительных условиях при очень низких значениях парциального давления кислорода.

Серпентинизация лерцолита (рис. 1) происходит по тому же плану, что и гарцбургита. Отличия заключаются в том, что в одинаковых условиях в аполерцолитовых серпентинитах заметно меньше серпентина, магнетита и брусита, но больше эпидота, практически отсутствует иллит. При низких температурах и В/П > 1:1 в незначительных количествах возможно образование кальцита, когда значения В/П = 1:2 и 1:1 частично сохраняется диопсид. Дегидратация серпентинита этого типа (400 °С) сопровождается по сравнению с гарцбургитом образованием меньшего количества оливина и талька и значительно большего – актинолита. Изменения газовой фазы с изменением Т и В/П при серпентинизации лерцолитов практически аналогично тому, что характеризует процесс серпентинизации гарцбургитов.

Серпентинизация обоих типов пород практически не влияет на перераспределение рудных компонентов по отношению к их первичному содержанию. В то же время, на этом фоне намечаются некоторые общие закономерности, а именно: ильменит, пирротин, хизлеудит, халькопирит и борнит устойчивы при дефиците воды (В/П < 5:1), а пирит, миллерит и рутил – в условиях ее избытка (В/П = 5:1–10:1). Сфалерит в процессе серпентинизации устойчив почти для всех исследованных значений параметров В/П и Т. Максимальные содержания рудных элементов в растворе, образующемся при взаимодействии вода–порода, составляет по расчетным данным при Т = 400 °С (моль/кг): Cu = $4,8 \cdot 10^{-5}$, Zn = $3,3 \cdot 10^{-4}$, Ni = $1,6 \cdot 10^{-5}$, Pb = $3 \cdot 10^{-6}$, Fe = $3 \cdot 10^{-5}$. Концентрации хлора и серы в растворе, находящемся в равновесии с образующимися минеральными фазами составляют соответственно – $6,54 \cdot 10^{-1}$ и $2,97 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Вышеприведенные расчетные данные характеризуют давления в 500 бар. При Р = 1000 бар соотношения минеральных фаз серпентинизации и характеристика растворов остаются аналогичными.

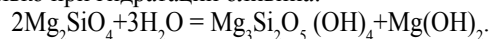
Изложенные результаты моделирования, в целом, хорошо согласуются с экспериментальными данными и петрографическими исследованиями серпентинитов как в океанических, так и континентальных структурах. Выполненные в широком диапазоне температур и величин соотношения вода/порода они позволили получить дополнительную информацию о протекании процесса серпентинизации в зависимости от изменения этих параметров. Так, в частности, установлено, что с увеличением Т и величины В/П происходит смена pH растворов, влекущая за собой кристаллизацию минеральных фаз серпентинитов. Это позволяет, с одной стороны, понять причину появления различных типов серпентинов, а с другой – устойчивость тех или иных минералов, образующихся совместно с ними.

Из анализа результатов моделирования следует, что при серпентинизации как гарцбургита, так и лерцолита образуется устойчивый парагенезис серпентин+брусит+магнетит+эпидот, к которому добавляются в зависимости от температуры иллит, кальцит,

ангидрит, гипс. Причем иллит при серпентинизации гарцбургитов является постоянным компонентом парагенезиса, а в случае с лерцолитами – только для условий высоких температур и большой величины В/П (5:1 и более).

В соответствии с экспериментами [15–17] в этом процессе в группе серпентинов при Т = 130 °С кристаллизуется лизардит, при 185 °С – хризотил и 238 °С – антигорит. С учетом данных об образовании этих минералов в зависимости от величины pH растворов [15] и на основании полученных нами результатов моделирования можно констатировать, что на первых этапах гидратации ультрабазитов в условиях дефицита воды при низких температурах образуется хризотил, который затем с ростом температуры и объема воды сменяется лизардитом и антигоритом.

В соответствии с известными реакциями серпентинизации в этом процессе брусит образуется в основном только при гидратации оливина:



В природных же условиях и в нашей модели брусит является постоянным компонентом. Это расхождение находит свое объяснение при анализе поведения морской воды под воздействием температуры. Как следует из расчетных данных, брусит в составе серпентинитов, хотя и в незначительных количествах, всегда будет присутствовать в морских условиях, т.к. он осаждается из самой воды. Повышенное же его содержание в модельных серпентинитах связано с гидратацией пороодообразующего оливина по вышеприведенной реакции. Именно такие гарцбургиты и лерцолиты взяты для моделирования [10]. Важным обстоятельством, вытекающим из поведения морской воды при нагревании, является то, что из нее в заметных количествах осаждается ангидрит, неизменно присутствующий в отложениях “курильщиков”. Можно полагать, что вовлечение в процесс рудообразования большого количества воды (проточный режим) содержание ангидрита может оказаться значительным и приведет к образованию нескольких генераций.

Наконец, результаты моделирования позволяют оценить роль серпентинитов в образовании приуроченного к ним сульфидного оруденения в Срединно-Атлантическом хребте. Выше показано, что концентрации рудных элементов (Cu, Zn, Pb) в ультраосновных породах исключительно малы, а при серпентинизации перидотитов в раствор переходит ничтожно малое их количество. Исследование оруденения в ультрамафитах из офиолитов показало [18], что сульфидная минерализация в серпентинитах наблюдается, в основном, на контактах ультраосновных пород с прорывающими их габброидами. Поэтому нет оснований рассматривать ультрабазиты в срединно-океанических хребтах в качестве источников рудных компонентов для гидротермальных отложений, связанных с серпентинитами. Это тем более вероятно, что в сульфидных постройках полей Рэйнбоу и Логачев рудная минерализация аналогична таковой из кипрского и уральского типов [3], которые, как известно, связаны с основным магматизмом натровой специализации. Поэтому наиболее вероятно, что генезис подводных

сульфидных проявлений в этих районах Срединно-Атлантического хребта имеет аналогичную природу, на что косвенно может указывать наличие среди серпентинитов небольших полей измененных габбро и диабазов [3]. С этих позиций связь сульфидного оруденения с серпентинитами в океанических структурах, скорее всего, парагенетическая, а ультрабазиты выступают в качестве геохимического барьера, на котором осаждаются рудные компоненты из кислых растворов, сопутствующих процессу серпентинизации. Данный вывод хорошо согласуется с результатами исследования минералогии и геохимии сульфидных руд, приуроченных к выходам серпентинитов в Срединно-Атлантическом хребте [19]. Авторы этой работы на основе полученных результатов пришли к выводу, что как гипербазиты, так и образованные по ним серпентиниты, не определяют специализацию связанных с ними пространственно сульфидных руд.

Исходя из положений рециклинговой модели гидротермальных источников, авторы [20] объясняют серпентинизацию ультрабазитов под воздействием на них потока морской воды на стадии нисходящей ветви. Как следует из результатов проведенного нами моделирования, этот процесс возможен как на нисходящей, так и восходящей ветви гидротермальной системы, обуславливая сложный минеральный состав серпентинитов и их вторичные изменения.

Выводы

1. Процесс серпентинизации ультраосновных пород дна океанов связан с взаимодействием их с морской водой и приводит к образованию устойчивого парагенезиса минералов: серпентин+магнетит + брусит + эпидот ± хлорит ± иллит ± кальцит ± гипс ± ангидрит.

2. Количественное содержание минералов в образующихся серпентинитах регулируется при общем давлении 500...1000 бар соотношением вода/порода и температурой.

3. Состав серпентинизирующих растворов в зави-

симости от этих параметров изменяется от щелочных до кислых.

4. В случае пространственной приуроченности сульфидных проявлений к выходам серпентинитов в морских условиях ультрабазиты выступают в качестве геохимического барьера, на котором происходит разгрузка рудонесущих гидротермальных растворов.

5. Процесс серпентинизации ультраосновных пород осуществляется как на нисходящей, так и на восходящей ветви потоков морской воды, проникающих в океаническую литосферу, определяя многостадийность минералообразования в серпентинитах и их сложный состав.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 03-05-65045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др. Новый тип современной минералообразующей системы: "черные курильщики" гидротермального поля 14°45' с.ш., Срединно-Атлантический хребет // Геология рудных месторождений. – 1997. – Т. 39. – № 1. – С. 68–90.
2. Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г. и др. Подводные геологические исследования гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет) // Доклады АН СССР. – 1999. – Т. 365. – № 5. – С. 657–662.
3. Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рэйнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36°14' с.ш.) // Геология рудных месторождений. – 2002. – Т. 41. – № 6. – С. 510–543.
4. Batuyev B.N., Krotov A.G., Markov V.F., Cherkashev G.A., Krasnov S.G., Lisitsin Ye.D. Massive sulphide deposits discovered and sampled at 14°45' N, Mid-Atlantic Ridge // BRIDGE Newsletter. – 1994. – № 6. – P. 6–10.
5. Krasnov S.G., Poroshina J.M., Cherkashev G.A. Geological setting of the high-temperature hydrothermal – М., 1997. – Т. 2. – С. 182.
9. Попов Н.Н., Федотов К.Н., Орлов В.М. Морская вода. – М.: Наука, 1979. – 327 с.
10. Велинский В.В. Альпинотипные гипербазиты переходных зон океан-континент. – Новосибирск: Наука, 1979. – 263 с.
11. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 239 с.
12. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. – Новосибирск: Наука, 1984. – 185 с.
13. Reid H.R.C., Prausnitz I.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. – New York: McGraw-Hill, 1987. – 598 p.
14. Holland T.J.B., Powell R. An enlarged and updated internally consistent Thermodynamic dataset with uncertainties and

- correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-FeO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2O$ // *Journal of Metamorphic Geology*. – 1990. – V. 8. – № 1. – P. 89–124.
15. Артемов В.Р., Чернорук С.Г., Шитов В.А., Дубик О.Ю. Опыт искусственной серпентинизации перидотита // *Записки Всес. минералогического общества*. – 1968. – Ч. 97. – Вып. 6. – С. 688–694.
 16. Moody S.B. Serpentinization a review // *Litos*. – 1976. – V. 9. – № 2. – P. 135–150.
 17. Janecky D.S., Seyfried W.E. Hydrothermal serpentinization of peridotite within oceanic crust: experimental investigation of mineralogy and major element chemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1986. – V. 50. – № 7. – P. 1357–1378.
 18. Пинус Г.В., Велинский В.В., Леснов Ф.П. и др. Альпино-типные гипербазиты Анадырско-Корякской складчатой области. – Новосибирск: Наука, 1973. – 318 с.
 19. Леин А.Ю., Черкашев Г.А., Ульянов А.А. и др. Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев и Рейнбоу: черты сходства и различия // *Геохимия*. – 2003. – № 3. – С. 304–328.
 20. Силантьев С.А., Мироненко М.В., Базылев Б.А., Семенов Ю.В. Метаморфизм, связанный с гидротермальными системами срединно-океанических хребтов: опыт термодинамического моделирования // *Геохимия*. – 1992. – № 7. – С. 1015–1034.